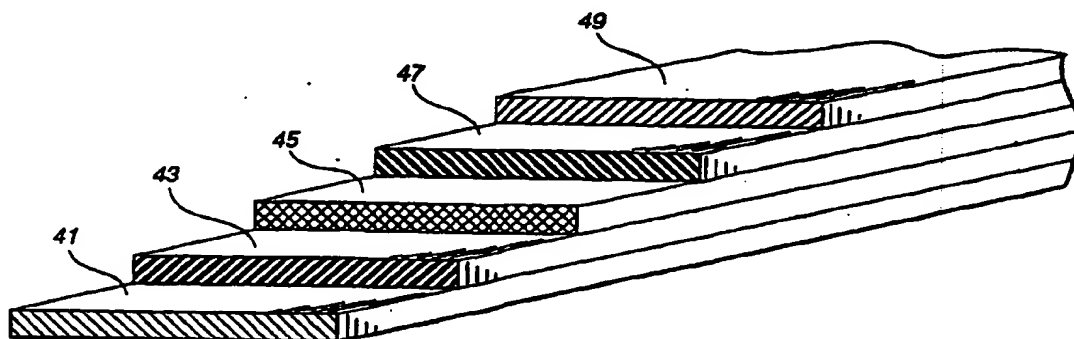


PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : H01M 2/16, B29C 71/00		A1	(11) International Publication Number: WO 95/06332
			(43) International Publication Date: 2 March 1995 (02.03.95)
(21) International Application Number: PCT/US94/08772		(81) Designated States: BR, CA, CN, JP, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) International Filing Date: 2 August 1994 (02.08.94)			
(30) Priority Data: 08/110,262 23 August 1993 (23.08.93) US		Published With international search report With amended claims and statement.	
(71) Applicant: BELL COMMUNICATIONS RESEARCH, INC. [US/US]; 290 West Mount Pleasant Avenue, Livingston, NJ 07039-2729 (US).			
(72) Inventors: GOZDZ, Antoni, Stanislaw; 49 Danbury Road, Tinton Falls, NJ 07754 (US). SCHMUTZ, Caroline, Nic- hole; 252B Eaton Crest Drive, Eatontown, NJ 07724 (US). TARASCON, Jean-Marie; 16 Davis Court, Martinsville, NJ 08836 (US). WARREN, Paul, Clifford; P.O. Box 212, Far Hills, NJ 07931 (US).			
(74) Agents: WHITE, Lionel, N. et al.; International Coordina- tor, Room 2D-312, 290 West Mount Pleasant Avenue, Liv- ingston, NJ 07039-2729 (US).			
(34) Title: POLYMERIC ELECTROLYTIC CELL SEPARATOR MEMBRANE AND METHOD OF MAKING SAME			



(57) Abstract

A flexible polymeric film useful as an interelectrode separator or electrolyte member (45) in electrolytic devices, such as rechargeable batteries, comprises a copolymer of vinylidene fluoride with 8 to 25 % hexafluoropropylene. The film may be cast or formed as a self-supporting layer retaining about 20 to 70 % of a high-boiling solvent or solvent mixture plasticizer comprising such compounds as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, and dibutyl phthalate. The film may be used in such form or after leaching of the retained plasticizer with a film-inert low-boiling solvent to provide a separator member into which a solution of electrolytic salt is subsequently imbibed to displace retained plasticizer or replace plasticizer previously leached from the polymeric matrix.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

第7部門第1区分

特表平8-509100

(43)公表日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
H 0 1 M 2/16		9351-4K	H 0 1 M 2/16	P
C 0 8 J 9/26	1 0 2	7310-4F	C 0 8 J 9/26	1 0 2
H 0 1 M 10/40		7738-4K	H 0 1 M 10/40	Z

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21)出願番号 特願平7-507600
 (86)(22)出願日 平成6年(1994)8月2日
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)2月23日
 (86)国際出願番号 PCT/US94/08772
 (87)国際公開番号 WO95/06332
 (87)国際公開日 平成7年(1995)3月2日
 (31)優先権主張番号 08/110, 262
 (32)優先日 1993年8月23日
 (33)優先権主張国 米国 (US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, CN, JP, V N

(71)出願人 ベル コミュニケーションズ リサーチ,
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 07960 ニュージャージー
 州 モーリスタウン サウス ストリー
 ト 445
 (72)発明者 ゴッツ, アントニ, スタニスラフ
 アメリカ合衆国 07754 ニュージャージー
 州 チントン フォールズ ダンベリー
 ロード 49
 (74)代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー製電解セルセパレータ膜およびその製造方法

(57)【要約】

再充電可能な電池のような電解装置の電極間セパレータまたは電解質部材(45)として有用な可撓性ポリマーフィルムはビニリデンフルオライドと8~25%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を含んでなる。このフィルムは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルフタレートのような化合物を含んでなる高沸点溶剤または溶剤混合物を約20~70%保持する自立性層として流延または成膜することができる。このフィルムはその形で、または保持された可塑剤をフィルム-不活性低沸点溶剤で浸出した後、使用してセパレータ膜とし、その中に電解質塩の溶液を吸収させて保持された可塑剤を移動させ、または既にポリマーマトリックスから浸出した可塑剤を置換させることができる。

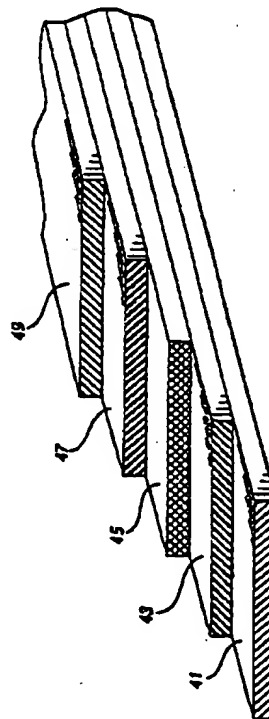


FIG. 4

【特許請求の範囲】

1. ポリマー材料と20～70重量%の該ポリマー材料用の可塑剤とを当初に含んでなり、該組成物から前記可塑剤の少なくとも一部分を除去したことを特徴とする電解セルセパレータ膜。
2. 前記ポリマー材料がビニリデンフルオリドと8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を含んでなることを特徴とする請求項1に従うセパレータ膜。
3. 前記可塑剤がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエトキシエタン、ジブチルフルレート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジプロピルカーボネート、およびそれらの混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項2に従うセパレータ膜。
4. 前記可塑剤が、前記組成物から、前記共重合体に対して実質的に非溶媒である低沸点抽出溶剤で抽出することにより除去されたことを特徴とする請求項1に従うセパレータ膜。
5. 前記組成物が、20重量%以下の、アルミナおよびシリカよりなる群から選ばれる無機充填材を含んでなることを特徴とする請求項1に従うセパレータ膜。
6. 正極と、負極と、これらの間に配されたセパレータ膜とを備え、前記セパレータ膜が、当初、ポリマー材料と20～70重量%の該ポリマー材料用の可塑剤とを含んでなり、該組成物から前記可塑剤の少なくとも一部分を除去した組成物を含んでなることを特徴とする再充電可能な電池組立体。
7. 前記ポリマー材料がビニリデンフルオリドと8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を含んでなることを特徴とする請求項8に従う再充電可能な電池組立体。

電可能な電池組立体。

8. 前記可塑剤が、前記共重合体に対して実質的に非溶媒である低沸点抽出溶剤で抽出することにより除去されたことを特徴とする請求項9に従う再充電可能な電池組立体。
9. 前記組成物が、20重量%以下の、アルミナおよびシリカよりなる群から選ばれる無機充填材を含んでなることを特徴とする請求項8に従う再充電可能な電池組立体。

【発明の詳細な説明】

ポリマー製電解セルセパレータ膜およびその製造方法

発明の背景

本発明は、電解セルセパレータ膜を調製するのに有用なポリマーフィルム組成物に関する。例えば、そのようなフィルム材料は、再充電可能な電池において中間セパレータ部材として使用できるものであり、この中間セパレータ部材は電解質溶液を収容しており、電池の充放電サイクル中にイオン電極材料からのイオンがこの電解質溶液を通じて電池の電極間を移動する。本発明はイオン源がリチウム、リチウム化合物またはリチウムイオンを内位添加することができる材料である電池に特に有用である。そこでは、セパレータ膜はポリマーマトリックスを備える。このポリマーマトリックスは、例えば、イオンの移動性を与える解離性リチウム塩の有機溶媒を導入することによりイオン導電性にしたものである。

初期の再充電可能リチウム電池は金属リチウム電極をイオン源として使用し、これと一緒に電池の放電の際にその構造内にリチウムイオンを内位添加することができる化合物を含んでなる正極を使用していた。そのような電池は、大部分、通常はリチウム化合物溶液の形の多量の液体電解質を物理的に含有し、電池の電極間の破壊的な接触を防止する手段を講じたセパレータ構造または膜を必要とした。ガラス繊維濾紙または布から微孔質ポリオレフィンフィルムまたは不織布にわたるシートまたは膜が LiClO_4 、 LiPF_6 または LiBF_4 のようなリチウム化合物の有機溶媒、例えばプロピレンカーボネート、ジエトキシエタンまたはジメチルカーボネート、に溶解した溶液で飽和させてそのような電解質/セパレータ部材を形成していた。このようにして電極間に形成された液体電解質ブリッジが約 10^{-3} S/m の範囲の導電率における Li^+ イオンの必要な移動度を有効に与えてきた。

イオン導電体のこの役割においてよく働いてはいるものの、これらのセパレータ部材は、都合のわるいことに、十分に大きな溶液を含有するポイドを

含むため電極間に連続路が形成され、充電サイクル中にリチウムの樹枝状結晶 (dendrite) の形成が可能となりついには電池の内部短絡が起きる。両電極をリチ

金属立俵。

10. a) ポリマー材料を20～70重量%の該ポリマー材料用可塑剤と混合し、
- b) 前記混合物を自立性フィルムに成膜し、
- c) 前記可塑剤の少なくとも一部分を前記自立性フィルムから、前記ポリマー材料に対して実質的に非溶媒である低沸点抽出溶剤で抽出することとを特徴とする電解セルセパレータ膜材料の製造方法。

ア化 (lithiated) 酸化マンガンと炭素のような内位添加材料で構成したりチウムイオン電池 (米国特許第5, 196, 279号公報) を使用し、それにより有害な樹枝状結晶の成長を促進する金属リチウムを除くことによってこの問題を解決するのに若干の成功が納められた。効率の良い電源を提供するけれども、これらのリチウムイオン電池は金属リチウム電極により与えられる容量を容易に達成しているわけではない。

樹枝状結晶問題をコントロールするもう一つのアプローチは、リチウムの樹枝状結晶が増殖する低粘度液体の連続自由路がほとんどないか全くないポリマー材料の連続フィルムまたは体を使用することである。これらの材料はポリマー、例えばポリ (アルケンオキシド)、を含んでなり、塩、典型的には LiClO_4 、 LiPF_6 等のようなリチウム塩、を導入することによりイオン導電性が向上されている。しかしながら、実用的なイオン導電性の範囲、すなわち、約 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 超は室温よりはるかに高い周囲条件にいてこれらのポリマー組成物を用いて初めて達成できたのである。もっと普及しているポリ (エチレンオキシド) 組成物の導電率の若干の改善が報告されているが、これは放射線調剤 (米国特許第5, 009, 970号公報) または外来イオン溶媒とポリマー組成物とを注意深くブレンドすること (米国特許第5, 041, 346号公報) によって達成されたものである。これらの試みはそれぞれ限定的な成功を納めているにすぎないが、それは商業的実施において、費用がかかることと実行が限られていることによる。

ポリ (ビニリデンフルオリド) と関連するフルオロカーボンとトリフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンとの共重合体を以前に検査したところ、より簡単な、リチウム塩と、ポリマーと塩成分の双方と相溶性の有機溶媒とを導入することによりイオン導電率が増加することが分かった。Tsushima et al. のこの仕事 (Electrochimica Acta, Vol. 28 (1983), No. 5, pp. 591-595 and No. 6, pp. 833-837) が示しているのは、好ましいポリ (ビニリデンフルオリド) 組成物は高温でのみイオン導電率が約 10^{-3} S/cm を超えることができたが、これ

は、室温以下では組成物が均質状態、すなわち、有害な塩とポリマー微結晶とがない状態を保てないためであると報告されている。明らかに、そのような境界のためにこれらの組成物を再充電可能な電池のような実地の応用に供する試みが放棄されることとなった。

本発明は、容易に電解質塩溶液を保持し室温をはるかに下回る温度までの範囲にわたって機能を発揮する強力な、可塑性のポリマー電解セル膜の容易かつ経済的な製造を可能にすることにより、従来の電解セル組成物および構造の欠点を除去する手段を提供する。

発明の簡示

本発明の膜材料を使用するポリマー電解セルセパレータ部材はポリ(ビニリデンフルオライド)共重合体マトリックスと、電解質塩と、均質な組成物を可塑性の自立性フィルムの形に維持する相溶性高沸点溶剤との組合せを含んでなる。上述の共重合体は約75~92重量%のビニリデンフルオライドと8~25重量%のヘキサフルオロプロピレンとを含んでなり、これは、後者の共重合モノマーが最終共重合体の結晶度を、良好な膜強度を保证する一方で電解質塩に対する溶媒を約40~60%保持することを可能にする程度に制限する範囲である。この溶媒含量の範囲内では、5~7.5%塩含有ハイブリッド電解質膜が約 $10^{-1} S/cm$ と $10^{-1} S/cm$ の間の有効イオン導電率を促進し、しかも膜が、セルの漏れや導電率の損失に導くことがあるかもしれない溶媒放出の危険を示さない。

再充電可能な電池セルのような電解セルは、本発明の共重合体材料を含んでなる加工可能な組成物を使用して、電極と電解質部材の現場(in situ)製造により構築することができる。例えば、リチウム電池の構築においては、アルミニウム箔またはグリッドの端子層(terminal layer)は内位添加電極組成物、例えばポリマーマトリックス溶液中に分散させた $LiMn_2O_4$ 粉末、を用いて塗工し、乾燥して正極を形成することができる。これらの共重合体のいずれもこの目的に特によくなっているが、それはマトリックスの相溶性が保証されているからである。

る。次いで、ハイブリッド電解質セパレータ層をこの正極上に形成する。これは

(8) 特表平8-509100

るときは、例えば、スピンコーティングにより、または計量ポンプもしくはドクターブレード装置を用いて行うときは、組成物の粘度は、普通、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン等のような低沸点溶剤の添加により減少させる。そのようなコーティングは適温で風乾して均質な可塑性共重合体の自立性フィルムを得てもよい。膜材料は商業形態、すなわちビーズまたは粉体の上述の共重合体を比例量の可塑性溶剤中で膨潤させ、次いで膨潤した塊を加熱された(例えば、約130℃)プレートまたはロールの間で加圧し、あるいは上述の混合物を押し出す。

可塑性化されたフィルム材料その形で使用してセルのセパレータ膜を構築するか、あるいは上述の共重合体マトリックスからジエチルエーテルのようなポリマー-不活性抽出溶剤を用いて可塑性溶剤を抽出または浸出することにより「乾燥」フィルムにすることもできる。上述のフィルムは何れの形も最終の電解セルに組み立てるまで貯蔵してもよい。あるいは、セルを可塑性化された膜材料で組み立ててから溶剤で抽出して「乾燥」セルを得てもよい。

電解質塩溶液を組み立てられたセルに導入する際、可塑性化されたフィルム膜は該溶液をマトリックス全体に吸収し、事実上、可塑性溶剤に「置換する」。一方、「乾燥」膜は容易に電解質塩溶液を吸収して抽出された可塑性溶剤を実質的に取り戻す。この後者の形態のセパレータ膜材料により実現される利点は、可塑性溶剤の抽出の際に起きるフィルム体積の損失が、フィルムがセルに組み立てられた後の溶液吸収とマトリックスの膨潤において回復され、このようにして過度の圧力がセル部材の間に発生し有効な部材表面の接触を確保することに起因する。

本発明の「乾燥」フィルムの実施態様の従来のセパレータ膜材料に対するさらなる利点は、繊維の絡み合いにより自然に、あるいは意図的にあるポリオレフィンフィルム材料を機械加工した結果、通常シートまたはフィルム全体に分散されているポイドが存在しないことである。そのようなポイドは再充電可能なリチウム電池のようなセル内で危険な樹枝状結晶の成長に導くだけでなく、ポイド内に閉じこめられた空気により組み立てられたセル構造への電解質溶液の自然吸収を妨げる。この後者の問題は、従前は、セルの封止に先立ってセルを排気してセパ

上述の共重合体とリチウム電解質塩との溶液を含んでなる組成物の塗液を用いて行う。リチウム塩電極と銅端子箔またはグリッドとを順にその組立体上にプレスしてセル構造を完成する。リチウムイオンセルでは、炭素、例えば石油コークスまたはグラファイトを電解質共重合体の組成物中に分散した分散液を塗工した銅箔は金属リチウムおよび端子箔の代わりに使用される。この方法は電池セルの連続製造に好適であるけれども、好適なリチウム電解質塩の吸湿性が塗工とセルの組立作業が行われる条件に著しい制限を課している。

そのような電池を構築するための好ましい別法は、塗工その他により電極部材を別々に形成した後、得られた電極を本発明に従って製造された中間セパレータ膜を用いて組み立てることからなる。この組立段階で、セパレータ膜は吸湿性の電解質塩を実質的に欠いている。電解質塩溶液が電池セル内に導入される最終の電池封止作業の間だけ、乾燥した不活性ガス雰囲気下で効果的に達成できるような無水条件を維持するための問題がある。いったん組み立てられたセパレータ本体と接触すると、塩溶液は容易に膜マトリックス中を移動して予め形成されたハイブリッド電解質フィルムにより得られるのと実質的に同じ導電率増加を与える。

このセパレータ・電解質フィルム膜は一般にビニリデンフルオライド(VdF):ヘキサフルオロプロピレン(HFP)共重合体と、高沸点溶剤または可塑性溶剤を含んでなる組成物から調製される。この可塑性溶剤は電解質塩用の溶剤として慣用されている種々の有機化合物、例えばプロピレンカーボネート、ジエチルエーテル、ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等およびこれらの化合物の混合物、の内の任意のものであってもよい。そのような溶剤の特に適した群としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートの二元または三元混合物がある。ジブチルフタレートのような高沸点可塑性化合物も使用することができる。アルミナまたはシリカ化ヒュームドシリカのような無機充填材を添加すると膜の物理的強度が増加し、ある組成物ではその後の電解質吸収レベルが上昇する。

ポリマー組成物のフィルムを流延または成形する慣用の手順はいずれも本発明

の膜材料の製造に使用することができる。液状組成物の流延または塗工を使用す

(9) 特表平8-509100

レータ材料から空気を除去し電解質を加圧下で導入することを要する追加のセル組立作業を行うことによりはじめて確かなことができた。本発明の乾燥セパレータ膜、すなわち、それから当初の可塑性溶剤が浸出されたものは、一方では識別し得るポイドを有せず、むしろ膜が当初の可塑性溶剤に実質的に等しい量の電解質溶液を容易に吸収するよう誘導する溶剤回収「メモリ」を示しているようにみえる。このように、約 $10^{-1} S/cm$ 以下という所望のイオン導電率が容易に達成される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のポリマー製セパレータ膜の実施態様のイオン導電率を、保持されたリチウム塩溶液の量の関数としてトレースしたグラフである。

図2は、本発明のポリマー製セパレータ膜の実施態様の室温未満の温度でのイオン導電性を保持された塩溶液の量を変えてトレースしたグラフである。

図3は、本発明のポリマー製セパレータ膜電解質を含んでなるリチウムイオン電池セルについて内位添加されたリチウムの関数としてのリサイクル電圧をトレースしたグラフである。

図4は、本発明のポリマー製セパレータ膜電解質を使用した複合の Li イオン電池セルの概略図である。

図5は、図4の複合 Li イオン電池セルについて内位添加されたリチウムの関数としてのリサイクル電圧をトレースしたグラフである。

発明の説明

多数の市販のポリビニリデンフルオライド(PVdF)重合体および共重合体を本発明のポリマー製電解質/セパレータフィルムの製造に使用できることが調べた。ポリマー製電解質の自立性フィルムまたは膜の形成が容易であることは実際の電解セル構築において特に重要であるため、当初はこれらの種々のポリマー製品を、合理的な周囲条件で容易に取り扱った溶剤溶液から、すなわち、適度な加

熱で溶解してフィルムとして流延して強固な乾燥層を、長時間放射線にかけるとかアニリングするとかの余分の処理をすることなく、形成する試みがなされた。テトラヒドロフランがその望ましい溶媒および乾燥特性に基づいて、PVdF

P材料の慣用の溶媒として、ならびに後で導入される高沸点溶剤または可塑剤として選ばれた。他の有機溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン等も適している。

PVdF単重合体（アトケム・ノース・アメリカ社（Atochem North America）の市販品、高模カイナー（Kynar）で分子量範囲がそれぞれ約 1.55×10^4 、 5.35×10^4 、のサンプルを約12.5%の重量比でテトラヒドロフラン（THF）75%と、高沸点溶剤エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）の等量混合物12.5%との混合物に懸濁した。このものはリチウム二次電池においてリチウム塩電解質組成物の分散媒として典型的に使用されている。これらのサンプルの溶解は約60℃で加熱すると最終的には達成されるけれども、溶液は短時間室温で放置すると処理できない程ゲル化し、これらの材料は実地の電解質膜用途に適さない。

この不満足な結果にもかかわらず、PVdF単重合体をTsuchida et al. 既出）の報告した条件下で追試することが賢明であると考えられた。より低分子量、すなわち、Tsuchida材料の範囲内の分子量を持つサンプルを記載されている方法でアセトンと今度はLiClO₄を1M溶液に含有するEC/PC混合物との懸濁混合物中で溶解した。この懸濁液を室温に冷却し、固化が開始する前に一部分を直ちにシリコンディスク上にスピン塗布し、乾燥して約0.1mmの最終厚さとした。得られたフィルムは顕著なブルームまたは白化を示し、これはポリマーと塩の微結晶の形成を示すものである。このフィルムはまた物理強度が低く、普通に扱うだけで壊れる。このフィルムサンプルの微結晶で破壊した表面は引き裂き行われた導電率試験のための接触が幾分困難となり、最良のTsuchidaの測定、すなわち、 10^{-4} S/cm に近い範囲内であることを確認する値が得られた。導電率のこのレベルは実用上有用な範囲をはるかに下回っており、中間溶液と塗工されたフィルムの作業特性および物理特性が望ましくないことを考え合わせると、PVdF単重合体がポリマー製セパレータ膜として使用する

には不満足な品質であることを確立させている。この結論は、Tsuchidaの研究以後長い間これらの材料を用いた成功例の報告がないことによっても裏付けられて

て、透明で強靱で弾力性のある、50μm厚のフィルムを得た。塗布溶液は分子量約 380×10^3 の88:12 VdF:HFP共重合体約1.5gを約9gの無水THFに懸濁し、この混合物にLiPF₆を1:1（重量比）エチレンカーボネート（EC）:プロピレンカーボネート（PC）混合物に溶解した1M溶液約1.5g添加する。この完成した混合物を約60℃にて30分間で温め、溶解を容易にするとともに、ときどき攪拌して溶液を得た。この溶液は、数時間の室温で放置した際に、その流動性を保持した。

得られたフィルムは、共重合体、EC/PC溶剤、LiPF₆を重量比約50:44:3:5、7で含むが、これを、慣用の試験装置、例えばヒューレット・パッカード社コンピュータ制御HP4192A容量ブリッジ（5Hz〜10MHzの周波数幅にわたって動作する）上で通常の交流インピーダンス法に従う導電率検査用の塗布基板から除去した。このフィルムは約 $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ のイオン導電率を示した。

実施例2

VdF:HFPの85:15共重合体（アトケム カイナー フレックス2750（Atochem Kynar FLX 2750））を代わりに用いて、実施例1に従って電解質フィルム塗布組成物を調製した。ドクターブレードで約0.5mmに塗布した後、周囲空気で乾燥して例外的に透明な、強靱な、弾力性のある0.1mmフィルムを製造した。このフィルムの導電率は約 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例3

本発明の組成物とともに使用することができる他の電解質フィルム形成技術を示すため、実施例1および2の共重合体55重量部および50重量部をそれぞれ

45重量部および50重量部のEP/PCリチウム塩電解質溶液中にTHFビヒクル溶剤なしに懸濁した。得られた懸濁したスラリー塊を0.15mmのシムで分離した研磨されたアルミニウムプレートの間で約130℃で1分間プレスした。室温に冷却後、得られた透明な、可塑性のフィルムはそれぞれ上述の実施例で得られたものと同等な導電率を示した。

実施例4

いるように思われる。

Tsuchida et al. により示唆された彼らよりの好ましい単重合体よりも望ましくないとされたPVdF共重合体についても追試した。特に、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレン共重合体（分子量：約 2.45×10^3 ）のサンプルを溶解度、塗布性、導電率について上述の溶媒に溶解した好適なLiPF₆を用いて行った。40〜60%高沸点溶剤単重合体の導電率は所望の範囲内の $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ であったけれども、それらのフィルムは微結晶分離が不満足であるとともに構造的に不十分であった。

しかしながら、本発明では、成功した電解質セパレータ膜材料に対する要求を満たす、特にリチウム電池セルに有用な、一群のPVdF共重合体が見出された。望ましくないほど高結晶度のPVdF単重合体は、明らかに、ビニリデンフルオリドを約8〜25%のヘキサフルオロプロピレン（HFP）と共重合させることにより抑えることができる。この下限を下回ると、主モノマーの結晶度が存続して塗布液が取り扱い不能になり、フィルムのテクスチャーおよび強度が不満足となり、高沸点溶剤の保持が限定的となる。一方、上限を上回ると、溶液は周囲室温以下で凝状であるけれども、主要な塗布媒体、例えばテトラヒドロフラン（THF）が除去される結果、化学種下で架橋する等のような追加処理を行わないと自立性フィルムを形成することができない。

上述のモノマー比内のVdF-HFP共重合体を含んでなる多数の電解質セパレータ膜組成物を再充電電池のようなセルに使用するための導電率と物理的適性について試験した。試験電解質およびセル組成物の以下の実施例は無水条件下で、例えば無水試薬を用いてヘリウム環境で調製した。これはリチウム塩が非常に湿度に感受性が強いためである。

実施例1

下記の塗布組成物野市部分を研磨したシリコンウェハ上に慣用のスピンコー

ティング装置を使用して600rpmで2秒間浸延することによりポリマー製電解質/セパレータフィルムを調製した。このフィルムを室温で約10分間塗布装置内で乾燥してTHF相溶媒の不均一な乾燥またはブラッシングを最低限にし

実施例1の手順に従い、塗布組成物に追加され、電解質フィルム中に保持された1M LiPF₆溶液の百分率を変更して一連のフィルムを調製した。これらの変更およびこれらのフィルムの得られた室温イオン導電率を図1のグラフに横14（円印）で表した。

実施例5

LiPF₆溶液の代わりにLiAsF₆をEC/PCの当量混合物に溶解した1M溶液を用いて実施例4と同様に第2の一連のフィルムを調製した。添加された円溶液の量とフィルムの得られた室温イオン導電率の変化を図1の横16（三角印）で示す。

実施例6

1.2gの1M LiPF₆溶液を塗布組成物に添加して得られたフィルムが約40%塩溶液または約5.1%LiPF₆を含有するようにした以外は実施例1の手順に従ってフィルムを調製した。フィルムの温度をほぼ室温から−30℃へ変え、元に戻す間隔をさせつつ導電率の測定を行った。フィルムの導電率を図2に横23で示す。図中では、冷却相データ点を白抜き三角印で示し、加熱相データ点は中黒三角印で示す。図から分かるように、フィルムはその均質性とそれにより得られた導電機能を全範囲にわたって保持していた。

実施例7

1.9gの1M LiPF₆溶液を塗布組成物に添加して得られたフィルムが約63%塩溶液または約8.1%LiPF₆を含有するようにした以外は実施例1の手順に従ってフィルムを調製した。フィルムの温度を約室温から−30℃へ変え、元に戻す間隔をさせつつ導電率の測定を行った。フィルムの導電率を図2に横25で示す。図中では、冷却相データ点を白抜き円印で示し、加熱相データ点は中黒円印で示す。図から分かるように、フィルムはその均質性とそれにより得られた導電機能を全範囲にわたって保持していた。

実施例8

0.1mm厚の電解質/セパレータフィルムを実施例2に記載の方法に従って、分子量約 380×10^3 の88:12 VdF:HFP共重合体（Atochem Syn

ar FLEX 2801) 1. 5gを9gの無水THFおよびLiPF₆を1:1(重量比) EC/PCに溶解した2M溶液1. 7gの塗布組成物から調製した。このフィルムの一部を電解質溶液とガラスペーパーの代わりにセパレータ部材として使用して米国特許第5, 196, 279号公報に一般的に記載されているような「捲り捲り」Liイオン電池を構築した。セルの正極として使用するために、実施例1のVdF-HFP共重合体を5. 6部と、粉末化LiMn₂O₄を11. 1部と、SSカーボンブラックを1. 4部と、1:1 EC/PCを9. 7部と、THFを72. 2部からなる懸濁液を約10分間60℃で加熱してポリマーの溶解を容易にし、次いで同温度で攪拌して平滑なペーストを得る。このペーストをアルミニウム箔上に約1. 3mmのギャップを空けた慣用のドクターブレードでコートし、風乾して電極ストックを完成した。

VdF-HFP共重合体を5. 6部と、粉末化石油コークスを11. 8部と、SSカーボンブラックを0. 7部と、1:1 EC/PC混合物を9. 7部と、THFを72. 2部からなるペーストの0. 6mm厚の層を銅箔上に同様に塗布し、風乾することにより対応する負極を調製した。塗布された電極材料の量に差

があるのは活性内添加材料の比を最適化するためである。電極と電解質材料をスエーデン(Swagelok)テストセル内に通常の方法で組み立て捲り返し充放電サイクルを行った。図3に示したサイクル特性はポリマー型電解質の有効性を証明している。

電解質溶液に関する問題、例えばリチウム電解質の温度感受性を除くための手段として、該塩をセパレータ組成物から除去して全てのセル部品がより好都合に塗布され比較的乾燥した条件で貯蔵されるようにしてもよい。得られたセパレータ膜をこのようにして簡単に貯蔵し、あるいはより過酷さの少ない環境においてセル電極部材と組み立てることができる。後に多量の電解質溶液を組立体に添加してセルを活性化することができる。以下の実施例は本発明のポリマー型電解質/セパレータ膜フィルム材料を使用するのに利用できる変形例を示す。

実施例9

分子量は約 380×10^3 の85:15 VdF:HFP共重合体(Alochem Kyna

(16) 特表平8-509100

導電率は図1の線16の値によく近似している。

実施例11

PC可塑剤溶剤をジブチルフタレート(DBP)に置き換えた以外は実施例10と同様にしてテストサンプルを調製した。浸漬中の「湿潤」サンプルおよび「乾燥」サンプルによる電解質の吸収はPCサンプルに比べて有意に増加し、それぞれ約65%と45%になった。サンプルのイオン導電率もそれに応じて増加し、一般に図1の値に追従している。

実施例12

実施例9~11に従うテストサンプルをアセトンの代わりにテトラヒドロフラ

ン(THF)を用いて調製した。電解質吸収テストおよびイオン導電率テストの結果は実質的に同様であった。

実施例13

実施例9~12に従うテストサンプルを無機充填材、 α -Al₂O₃およびヒュームドシリカ、を約20重量%以下添加して調製した。これらの任意添加物は膜フィルムの物理的強度を有意に増加するがフィルムの電解質を吸収する容量に対しては種々の効果を有する。アルミナ(α -Al₂O₃)充填材約20%は「湿潤」フィルムの吸収能を約40%と58%にそれぞれ低減したのに対して、「乾燥」フィルムの吸収能はもっと顕著に約30%および32%に低減した。シラン化ヒュームドシリカ充填材20%を含んでいることは「湿潤」フィルムの吸収能に対しては効果が無いが、「乾燥」フィルムのPC浸漬部材では電解質吸収能は約20%、DBP浸漬フィルムでは約30%の改善をみせた。また、膜のイオン導電率は吸収された電解質で約 10^{-4} S/cmまで増加した。

実施例14

電解質温度の、種々のHFPの共重合体比の多数の膜材料の吸収能に対する効果を試験した。そのような能力において好ましい範囲の約12%~15%ヘキサフルオロプロピレン(HFP)にわたってほとんど差はなかった。しかしながら、膜の電解質溶液を吸収する能力は、特に「乾燥」フィルム状態においては、電解質濃度が約0. 5Mから2. 0Mへ増加されるに従って約40%から20%

r FLEX 2750) 1. 5gを10gのアセトンおよび1. 5gのプロピレンカーボネート(PC)に溶解することにより塗布組成物を調製した。この混合物を加温して約50℃として溶解を容易にし、ときどき攪拌して溶液を得た。この溶液は室温で数時間放置してもその液体性を保持した。この溶液をガラスプレート上にドクターブレード塗布を約1. 5mmで用いて浸漬し、室温で約15分間風乾した。得られた、乾燥した、透明な、強靱な、可塑性のフィルムを容易にガラス基板から除去し、テストサンプルに分割した。第1シリーズのサンプルはジエチルエーテルで完全抽出して均質に分散されたPC可塑剤溶液を除去した。次いでこれを計量したところ元のサンプル中に約47. 7重量%のレベルで存在していた。高沸点可塑剤溶剤(PC)を保持したこのフィルムは本発明のセパレータ膜材料の「湿潤」形態を表し、後に好都合にセル電極部材と組み立てるために貯蔵することができる。PCを抽出したテストサンプルのフィルムは膜材料の「乾燥」形態を表す。

実施例10

PC可塑剤溶剤を添加しなかった以外は実施例9と同様に参照フィルム材料を調製した。得られたフィルムは透明で、強靱で、可塑性を有するが、理解できるように、可塑化されたサンプルほどは延伸性がない。「湿潤」、「乾燥」および参照フィルムのサンプルを数分間典型的な再充電可能なリチウム電池電極溶液、すなわち、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート(EC/PC)の1:1混合物中にLiPF₆を溶解した1M溶液中に浸漬した。次いで、サンプルを試いて表面に蓄積されている電極溶液を除去し、計量し、PCとジエチルエーテルで順に抽出して吸収された電極溶液を除去した。参照サンプルは約27%電極溶液を吸収したのに対して、予め膨潤させられた「湿潤」サンプルは約47%を取り込み、電解質に浸漬する前の膜中のPC可塑剤の元の量のほぼ完全な置換となっている。残りのサンプルは、元のPC可塑剤が抽出されたサンプルであるが、これらのサンプルは約37%の電解質溶液を吸収し、参照サンプルよりもほぼ40%多い。この吸収能力の増加は当初の可塑剤溶剤含量によりフィルムに付与された膨潤「メモリ」を示している。浸漬により膨潤した膜サンプルのイオン

(17) 特表平8-509100

へ規則的な割合で減少した。与えられたモノマー比の低分子量共重合体は与えられた濃度のより多量の電解質溶液を吸収する能力を示した。

実施例15

膜フィルムを一般に実施例3の方法に従って調製した。この場合、85:15

共重合体を等重量のジブチルフタレート中に溶解、膨潤させ、塊をプレスして約130℃0. 15mm厚のシートにした。シートのサンプルのセクションをジエチルエーテルで抽出し、実施例10の電解質溶液中で再膨潤して約40%の電解質溶液を保持し約 10^{-4} S/cmのイオン導電率を示す実質的に匹敵する膜を得た。

実施例16

実施例15に従って調製した膜フィルムの抽出しなかった部分をセパレータとして実施例8の組成物の電極シート材料と組み立てて、図4に略図を示したようなリチウム電池セル構造を形成した。図示のように、電池セルは、まず、アルミニウムグリッド41に実施例8のLiMn₂O₄正極組成物層43を塗布したものである。セパレータ膜45を重ね、最終的にこのセパレータに実施例8の負極組成物層47を重ね、これに銅集電体グリッド49を塗布する。この組立体金属プレートの間で約130℃で約1時間プレスして層の密着を促進した後、実施例1の電解質溶液中に約1時間浸漬した。電池セルを典型的な充電/放電サイクルテストにかけ図5に示すサイクル特性を得た。

本発明のポリマー型セパレータ膜材料は液体電解質溶液として使用される多数の組成物で成功裏に活性化することができる。注目すべきことに、膜の調製と電解質の双方において、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルエーテル、ジブチルカーボネートのような他の高沸点有機溶剤を使用することができる。また、再充電可能なリチウム電池セルの処方において、LiClO₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiSbF₆を含む他の有用なリチウム塩を約0. 5Mと2Mとの間の溶液の濃度で使用することができる。特に有用なのは、米国特許第5, 192, 829号公報に記載されている特別なLiPF₆のエチレンカーボネート/ジメチルカーボ

ネート組成物およびLiBF₄との混合物である。上述の実施例は大部分多量の電池組立体の調製に関するものであるが、エレクトロクロミックシートまたはパネル構造のような他の電解セルも本発明のセパレータ

膜材料を有利に利用することができる。これらおよび他の変形例は同様に特許請求の範囲に記載されている本発明の範囲内に含まれる。

【図1】

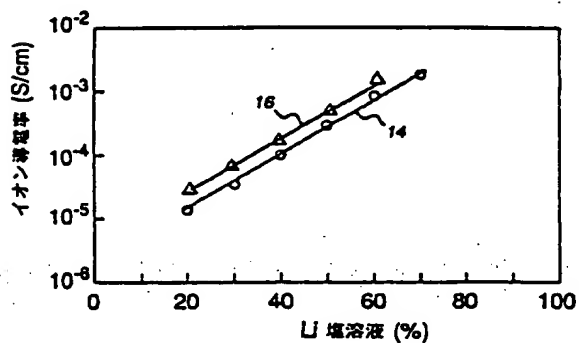


FIG. 1

【図2】

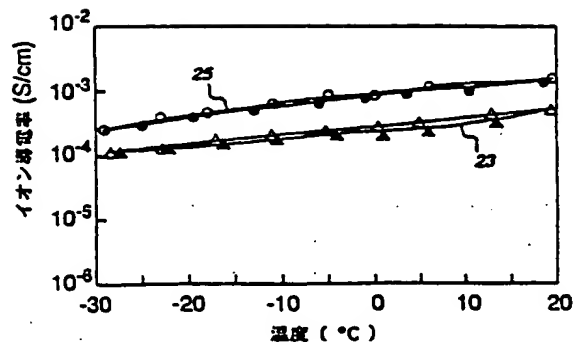


FIG. 2

【図3】

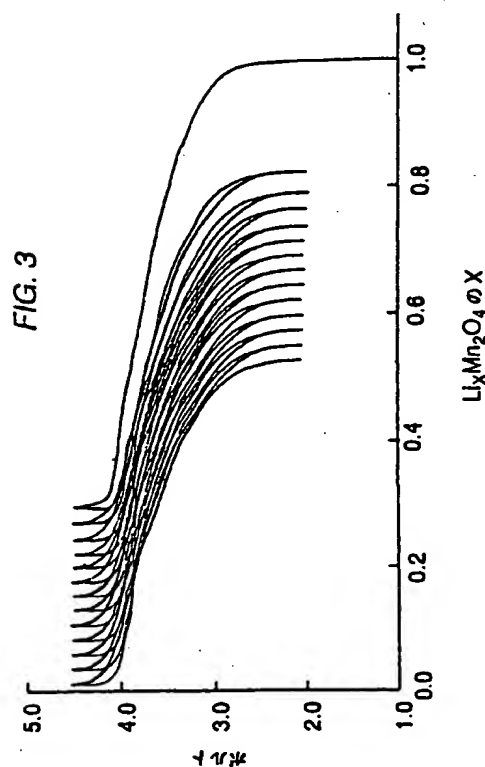


FIG. 3

【図4】

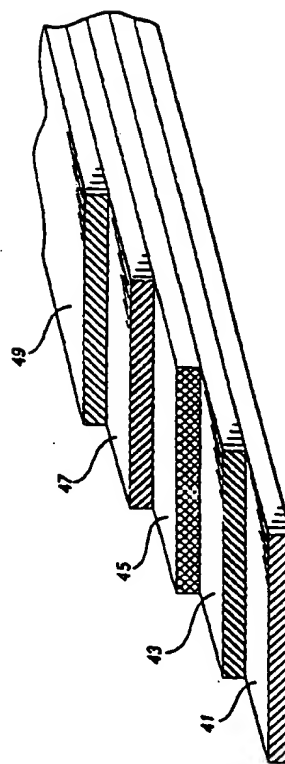
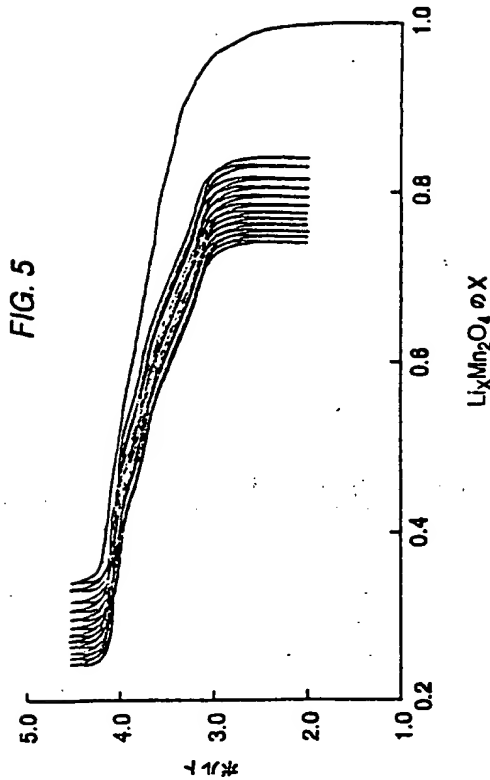


FIG. 4

【図5】



電可能な電池組立体。

8. 前記可塑剤が、前記ポリマー材料に対して実質的に非溶解である低沸点抽出剤で抽出することにより除去されたことを特徴とする請求項6に従う再充電可能な電池組立体。

9. 前記組成物が、20重量%以下の、アルミナおよびシリカよりなる群から選ばれる無機充填材を含んでなることを特徴とする請求項6に従う再充電可能な電池組立体。

10. a) ポリマー材料を20～70重量%の該ポリマー材料に相溶性の可塑剤と混合し、

b) 前記混合物を自立性フィルムに成膜し、

c) 前記可塑剤の少なくとも一部分を前記自立性フィルムから、前記ポリマー材料に対して実質的に非溶解である低沸点抽出剤で抽出することを特徴とする電解セルセパレータ膜材料の製造方法。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1995年8月17日

【補正内容】

(原文明書第2頁)

電池の電極間の破壊的な接触を防止する手段を講じたセパレータ構造または膜を必要とした。ガラス繊維濾紙または布から微孔質ポリオレフィンフィルムまたは不織布にわたるシートまたは膜が LiClO_4 、 LiPF_6 または LiBF_4 のようなりチウム化合物の有機溶剤、例えばプロピレンカーボネート、ジエトキシエタンまたはジメチルカーボネート、に溶解した溶液で飽和させてそのような電解質/セパレータ部材を形成していた。このようにして電極間に形成された液体電解質ブリッジが約 10^{-3} S/m の範囲の導電率における Li^+ イオンの必要な移動度を有効に与えてきた。

イオン導電体のこの役割においてよく働いてはいるものの、これらのセパレータ部材は、都合のわるいことに、十分に大きな溶液を含有する気孔またはポイドを含むため電極間に連絡路が形成され、充電サイクル中にリチウムの樹枝状結晶

【手続補正書】特許法第184条の7第1項

【提出日】1995年1月10日

【補正内容】

請求の範囲

1. 実質的に気孔および電解質道を有さず、かつ、ポリマー材料と20～70重量%の該ポリマー材料用の可塑剤とを当初に含んでなり、該組成物から前記可塑剤の少なくとも一部分が除去されていることを特徴とする電解セル調製に有用なセパレータ膜。

2. 前記ポリマー材料がビニリデンフルオリドと8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を含んでなることを特徴とする請求項1に従うセパレータ膜。

3. 前記可塑剤がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエトキシエタン、ジブチルフラレート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジプロピルカーボネート、およびそれらの混合物よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項2に従うセパレータ膜。

4. 前記可塑剤が、前記組成物から、前記ポリマー材料に対して実質的に非溶解である低沸点抽出剤で抽出することにより除去されていることを特徴とする請求項1に従うセパレータ膜。

5. 前記組成物が、20重量%以下の、アルミナおよびシリカよりなる群から選ばれる無機充填材を含んでなることを特徴とする請求項1に従うセパレータ膜。

6. 正極と、負極と、これらの間に配されたセパレータ膜とを備え、前記セパレータ膜が、実質的に気孔および電解質道を有さず、かつ、ポリマー材料と20～70重量%の該ポリマー材料用の可塑剤とを当初に含んでなり、該組成物から前記可塑剤の少なくとも一部分が除去された組成物を含んでなり、それにより前記膜が電解質溶液に導電性の予備調節された状態にあることを特徴とする再充電可能な電池組立体。

7. 前記ポリマー材料がビニリデンフルオリドと8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を含んでなることを特徴とする請求項6に従う再充

(dendrite)の形成が可能となりついには電池の内部短絡が起きる。両電極をリチウムイオン電池(米国特許第5,196,279号公報)を使用し、それにより有害な樹枝状結晶の成長を促進する金属リチウムを除去することによってこの問題を解決するのに若干の成功が認められた。効率的な電圧を提供するけれども、これらのリチウムイオン電池は金属リチウム電極により与えられる容量を容易に達成しているわけではない。

樹枝状結晶問題をコントロールするもう一つのアプローチは、リチウムの樹枝状結晶が増殖する低粘度液体の連続自由路がほとんど無い全く無いポリマー材料の連続フィルムまたは体を使用することである。これらの材料はポリマー、例えばポリ(アルケンオキシライド)、を含んでなり、

(原文明書第8頁)

繊維の絡み合いにより自然に、あるいは意図的にあるポリオレフィンフィルム材料を機械加工した結果、通常シートまたはフィルム全体に分散されているポイドまたは気孔が存在しないことである。そのようなポイドは再充電可能なリチウム電池のようなセル内で危険な樹枝状結晶の成長に導くだけでなく、ポイド内に閉じこめられた空気により組み立てられたセル構造への電解質溶液の自然吸収を妨げる。この後者の問題は、従前は、セルの封止に先立ってセルを排気してセパレータ材料から空気を除去し電解質を加圧下に導入することを要する追加のセル組立作業を行うことによりはじめて緩和することができた。本発明の乾燥セパレータ膜、すなわち、それから当初の可塑剤が除去されたものは、一方では識別し得るポイドを有さず、むしろ膜が当初の可塑剤の量に実質的に等しい量の電解質溶液を容易に吸収するよう誘導する溶剤回収「メモリ」を示しているようにみえる。このように、約 10^{-3} S/cm 以下という所望のイオン導電率が容易に達成される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のポリマー製セパレータ膜の実施態様のイオン導電率を、保持されたリチウム塩溶液の量の関数としてトレースしたグラフである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US94/08772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : H01M 2/16; B29C 71/00

US CL : 429/232; 264/344

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 429/232, 254, 251; 264/344

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS Polymer (P) (Extracted or Extract or Extracted) (P) (Plasticizer or Plasticiser)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A. 3,351,495 (Larsen et al.) 07 November 1967, see col. 1, lines 23-42; Col. 1, line 60 col. 2, line 8; col. 4, lines 32-46 and col. 6, lines 50-75	1, 4-6, 8-10
X	US, A. 4,699,857 (Giovannoni et al.) 13 October 1987, see col. 1, lines 13-20; col. 5, lines 5-24; col. 6, lines 52-59 and col. 7, lines 14-23.	1, 4-6, 8-10
X — Y	US, A. 4,849,144 (McLoughlin) 18 July 1989, see the Abstract, Col. 4, lines 25-55; col. 5, lines 7-15.	1, 4, 10 — 6, 8, 9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

*

Special categories of cited documents:

"A"

document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E"

earlier document published on or after the international filing date

"L"

document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O"

document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P"

document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art

"Z"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 OCTOBER 1994

Date of mailing of the international search report

NOV 10 1994

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

JOHN S. MAPLES

Telephone No. (703) 308-1795

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)*

フロントページの続き

- (72)発明者 シュムツ, カロライン, ニックホール
アメリカ合衆国 07724 ニュージャージー
州 イートンタウン イートン クレス
ト ドライブ 252ビー
- (72)発明者 タラスコン, ジーン-マリー
アメリカ合衆国 08836 ニュージャージー
州 マーチンスヴィル デイヴィス コ
ート 16
- (72)発明者 ワレン, ポール, クリフォード
アメリカ合衆国 07931 ニュージャージー
州 ファー ヒルズ ビー. オー. ボッ
クス 212